

## Секция 5. Фотонные материалы и технологии

**ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНА ПРАЗЕОДИМА НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ, АКТИВИРОВАННЫХ Tb/Pr***СИНЬЛЭЙ ЛИ, В.А. ВАГАНОВ, Д.Т. ВАЛИЕВ, Е.Ф. ПОЛИСАДОВА*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: rubinf@tpu.ru

**THE EFFECT CONCENTRATION OF PRASEODYMIUM IONS ON LUMINESCENCE PROPERTIES OF DOPED Tb/Pr GLASSES***SINLEI LI, V.A. VAGANOV, D.T. VALIEV, E.F. POLISADOVA*

National Research Tomsk Polytechnic University

E-mail: rubinf@tpu.ru

**Annotation.** The phosphate glasses doped with rare-earth ions has been used in lasers, scintillators, displays, sensors. The effect of concentration  $\text{Pr}^{3+}$  ions on the spectral and decay kinetic characteristics cathodoluminescence for lithium-phosphate-borate glasses doped Tb/Pr was studied. The luminescence emission from all the samples is in the "blue-green" spectrum. The groups of intensive emission lines located at 488, 543, 585, and 620 nm are assigned to the emission transitions from the  $^5\text{D}_3$  excited state to the  $^7\text{F}_6$ ,  $^7\text{F}_5$ ,  $^7\text{F}_4$ , and  $^7\text{F}_3$  ground states, respectively. An increase in the amount of ions  $\text{Pr}^{3+}$  from 0.2 to 1 wt.% leads to a decrease the intensity of emissive  $\text{Tb}^{3+}$  ions and the relative light output. The Luminescence decay of glasses occurs in the millisecond range, keeping praseodymium causes a decrease of luminescence decay time.

**Введение.** Расширение сферы применения ионизирующих излучений, включая медицинскую диагностику и терапию, системы радиационного неразрушающего контроля, атомную энергетику определяет потребность в материалах для детектирования ионизирующего излучения, совершенствования их свойств, увеличения чувствительности, быстродействия, разрешающей способности, разработки новых люминесцентных материалов [1].

Многокомпонентные люминесцентные системы, такие как фосфатные стекла, обладают высокой растворяющей способностью по отношению к редкоземельным ионам, высокой оптической прозрачностью и влагостойкостью, относительно низкой стоимостью и др. Поэтому синтез и использование их в качестве матриц позволяет получать широкий спектр люминесцирующих материалов с редкоземельными ионами (РЗИ) в качестве активаторов с хорошо контролируемыми по спектру оптическими характеристиками [2].

Эффективность сцинтилляционного процесса напрямую связана с механизмами диссипации поглощенной энергии в материале. Процессы безызлучательной передачи энергии между ионами-активаторами, между матрицей и активатором, а также закономерности релаксации возбужденного состояния определяют основные характеристики люминесцентных материалов [3].

Целью работы является исследование влияния ионов-соактиваторов  $\text{Pr}^{3+}$  на спектрально-кинетические характеристики люминесценции литий-фосфат-борат-флюоридного стекла, активированного тербием, изучение механизмов переноса энергии при соактивировании методом импульсной катодолюминесцентной спектроскопии с высоким временным разрешением.

**Методика эксперимента и образцы.** В работе исследовались литий-фосфат-боратные стекла общего состава  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{CaF}_2$ . Образцы были синтезированы в Институте монокристаллов Национальной Академии наук Украины (г. Харьков). В качестве исходных компонентов для синтеза стекол

использовали следующие соединения:  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{LiPO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , активаторы вводились путем добавления в шихту окислов редкоземельных металлов:  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  (таблица 1). Состав матрицы стекла был одинаков для всех образцов.

Таблица 1 – Состав исследуемых образцов стекол

Образец	Состав, масс %				
	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	$\text{Tb}_2\text{O}_3$	$\text{CaF}_2$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{LiPO}_3$
LBPC:Tb5Pr0.2	0.2	5	10	10	100
LBPC:Tb5Pr0.5	0.5	5	10	10	100
LBPC:Tb5Pr0.7	0,7	5	10	10	100
LBPC:Tb5Pr1	1	5	10	10	100
LBPC:Tb1	-	1	10	10	10
LBPC:Pr1	1	-	10	10	10

Изучены люминесцентные и кинетические характеристики стекол. В качестве источника возбуждения используется ускоритель электронов, с параметрами:  $E_{\text{ср}}=250$  кэВ,  $t_{1/2}\sim 10$  нс. Регистрация кинетики люминесценции осуществлялась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-84-6 с использованием монохроматора МДР-3 и цифрового осциллографа LECROY 6030 (350 MHz). Для регистрации интегральных спектров использовался оптоволоконный спектрометр AvaSpec-2048.

**Обсуждение результатов.** При возбуждении образцов стекол, содержащих ионы тербия, потоком ускоренных электронов наблюдается интенсивная люминесценция в зеленой области спектра. Спектр импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) стекла, активированного ионами  $\text{Tb}^{3+}$  состоит из серии полос люминесценции в области 350-700 нм, обусловленных излучательными переходами в ионе тербия с уровней  $^5\text{D}_3$  и  $^5\text{D}_4$ : 380 ( $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ), 414 ( $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ), 437 ( $^5\text{D}_3 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ), 490 ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ), 543 ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ), 588 ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ), 620 нм ( $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ) (рис.1,а).

При соактивировании ионами празеодима (рис. 2б) в спектре ИКЛ наблюдается изменение соотношения интенсивности основных полос люминесценции в ионе тербия. Доминирующем остается свечение в зелено-красной области спектра в диапазоне 470-650 нм.

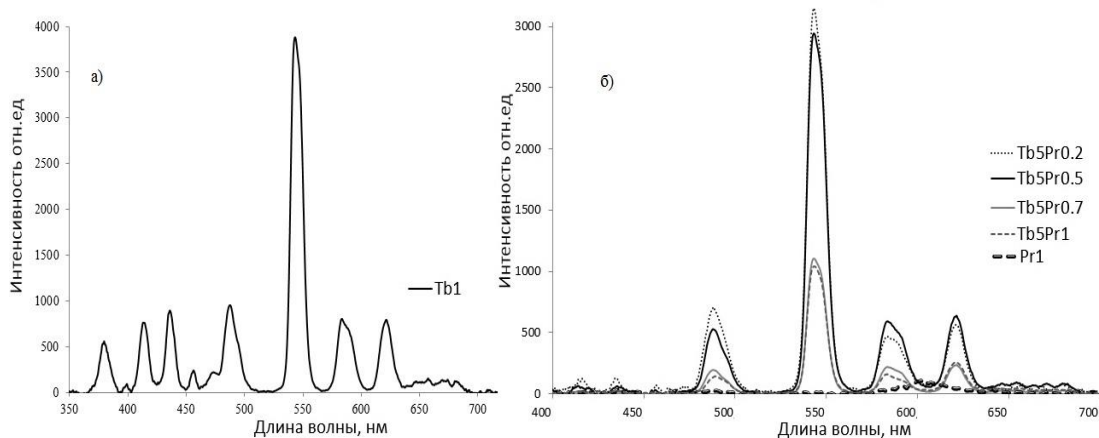


Рисунок 1 - Спектры импульсной катодолюминесценции, стекло: а) LBPC: Tb1; б) LBPC: Tb1/PrX, (X=0,2; 0,5; 0,7; 1).

Максимальное значение интенсивности свечения, при импульсном электроном возбуждении, наблюдается для образцов с концентрацией празеодима 0.2 масс%. С увеличением концентрации ионов  $\text{Pr}^{3+}$  наблюдается уменьшение интенсивности свечения во всех полосах соответствующих излучательным переходам в ионах тербия (рис. 2б).

Было изучено влияние концентрации празеодима на кинетику затухания свечения ионов тербия. Для сравнения приведены кинетики в основных полосах люминесценции характерные для иона тербия без соактиватора.

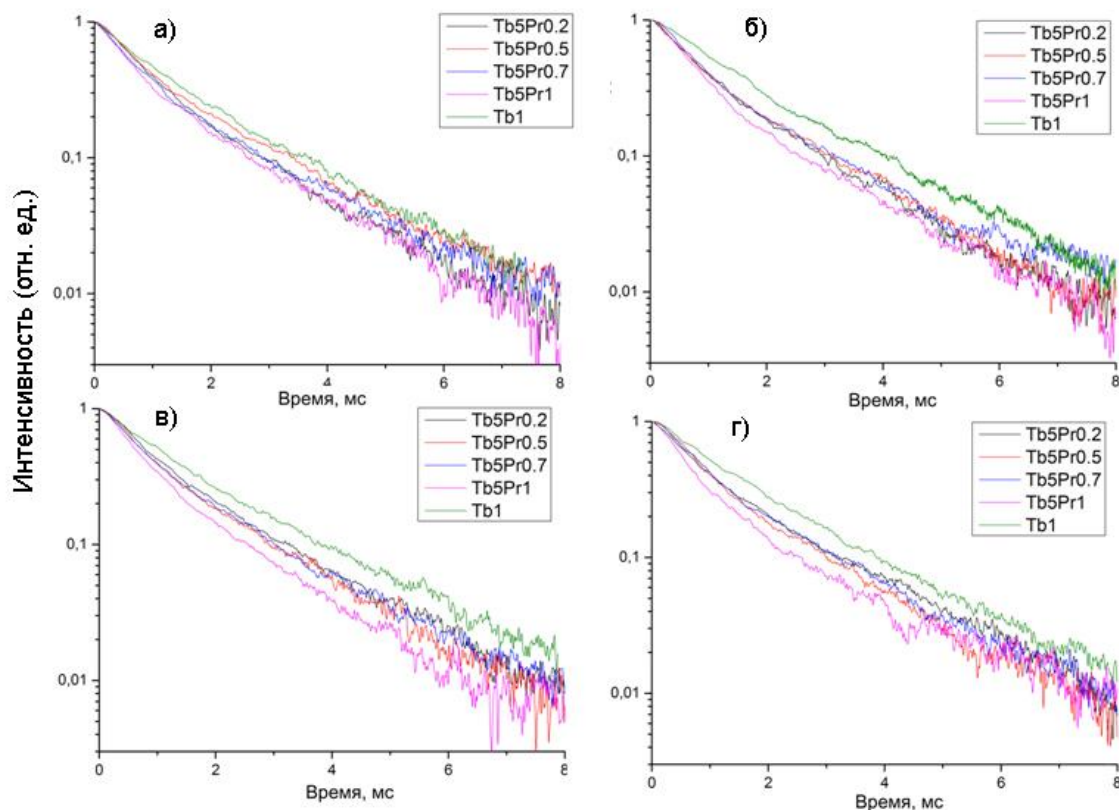


Рисунок 2 - Кинетики затухания люминесценции LBPC:  $5\text{Tb}^{3+}/X\text{Pr}^{3+}$  ( $X=0,2; 0,5; 0,7; 1$ ) а-490 нм, б-545 нм, в-585 нм, г-620 нм.

Кинетики затухания люминесценции в полосах 489, 543, 585 и 620 нм, показанные на рисунке 2 (б, в, г), описываются суммой двух экспонент  $I(t) = \sum A_i \exp(-t/\tau_i)$ , где  $I(t)$  - интенсивность люминесценции,  $A_i$  - амплитуда,  $t$  - временной диапазон, и  $\tau_i$  - постоянная времени затухания люминесценции  $i$ -го компонента. Экспериментально установлено, что концентрация празеодима не влияет на форму кинетики, при этом характеристическое время затухания уменьшается при увеличении концентрации празеодима в стекле (таблица 2). В наиболее интенсивной полосе свечения ( $\lambda=543$  нм)  $\tau$  уменьшается: для первого компонента с  $\sim 860$  до 570 мкс, второго с  $\sim 2,5$  до 1,9 мс. Подобная закономерность, наблюдалась в работе [4]. Авторами была исследована кинетика затухания ионов празеодима разной концентрации (от 0.05 до 1 моль%) в флуоротеллуридных стеклах. Было показано, что в полосе люминесценции на 495 нм кинетика затухания уменьшается с увеличением концентрации ионов празеодима (таблица 2).

Таблица 2 – Времена затухания люминесценции образцов активированных Tb/Pr

Образец	Длина волны			
	489 нм	543 нм	585 нм	622 нм
Tb1	$\tau_1 = 0,86$ мс $\tau_2 = 2,6$ мс	$\tau_1 = 1,42$ мс $\tau_2 = 2,6$ мс	$\tau_1 = 1,1$ мс $\tau_2 = 2,8$ мс	$\tau_1 = 1,2$ мс $\tau_2 = 2,8$ мс
Tb5Pr0,2	$\tau_1 = 0,85$ мс $\tau_2 = 2,59$ мс	$\tau_1 = 0,86$ мс $\tau_2 = 2,02$ мс	$\tau_1 = 0,86$ мс $\tau_2 = 2,59$ мс	$\tau_1 = 0,8$ мс $\tau_2 = 2,35$ мс
Tb5Pr0,5	$\tau_1 = 0,7$ мс $\tau_2 = 2,23$ мс	$\tau_1 = 0,7$ мс $\tau_2 = 2,02$ мс	$\tau_1 = 0,75$ мс $\tau_2 = 2,3$ мс	$\tau_1 = 0,75$ мс $\tau_2 = 2,3$ мс
Tb5Pr0,7	$\tau_1 = 0,64$ мс $\tau_2 = 2,23$ мс	$\tau_1 = 0,67$ мс $\tau_2 = 2,4$ мс	$\tau_1 = 0,67$ мс $\tau_2 = 2,2$ мс	$\tau_1 = 0,67$ мс $\tau_2 = 2,26$ мс
Tb5Pr1	$\tau_1 = 0,57$ мс $\tau_2 = 1,95$ мс	$\tau_1 = 0,57$ мс $\tau_2 = 1,95$ мс	$\tau_1 = 0,65$ мс $\tau_2 = 1,8$ мс	$\tau_1 = 0,6$ мс $\tau_2 = 1,8$ мс

**Заключение.** В работе исследованы закономерности влияния концентрации соактиватора на спектральные и кинетические характеристики люминесценции серии образцов, активированных ионами тербия при соактивировании ионами Pr, и образцов активированных одним типом соактиватора Tb, Pr. Показано, что взаимодействие между ионами тербия и празеодима приводит к изменению интенсивности основного свечения ионов тербия, в спектрах ИКЛ наблюдается спад интенсивности с увеличением концентрации ионов празеодима. Кинетика затухания люминесценции тербия меняется незначительно с ростом концентрации ионов Tb<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>. Характеристическое время затухания уменьшается с ростом концентрации ионов празеодима в стекле. Показано что введение ионов Pr<sup>3+</sup> приводит к тушению люминесценции ионов Tb в «синей» области спектра.

Показано, что путем подбора соактиватора можно варьировать интенсивность свечения редкоземельных ионов и время отклика на возбуждающий импульс, что с точки зрения применения в качестве визуализаторов ионизирующего излучения играет ключевую роль. Полученные закономерности могут быть использованы при разработке эффективных излучающих стеклообразных материалов, активированных РЗИ, в целях подбора оптимального концентрационного состава активаторов и соактиваторов для сцинтилляторов, лазерных материалов.

### Список литературы

1. M. Nikl and A. Yoshikawa Recent R&D Trends in Inorganic Single-Crystal Scintillator Materials for Radiation Detection //Adv. Optical Mater. 2015, 3, 463–481
2. D. Valiev, E. Polisadova, S. Stepanov, K. Belikov, N. Yegorova, H. Othman, V. Vaganov luminescence spectroscopy of scintillating glasses doped with Tb<sup>3+</sup>/Ce<sup>3+</sup> with different concentrations of cerium under photo- and electron excitation // Journal of luminescence volume 162, 2015, pp. 128–133
3. Umamaheswari, B.C. Jamalaiah, T. Sasikala, T. Chengaiah, Il-Gon Kim, L.Rama Moorthy Photoluminescence and decay behavior of Tb ions in sodium fluoro-borate glasses for display devices// Journal of luminescence 132 (2012) 1166-1170
4. B. Zhou, L. Tao, Y. H. Tsang, et al Superbroadband near-IR photoluminescence from Pr<sup>3+</sup>-doped fluorotellurite glasses // Optics Express. 2010. P. 3803-3813.